

# AuCu 团簇分子动力学研究

谭 凯 林梦海 莫亦荣 张乾二

(厦门大学化学系, 物化所, 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 根据 D-B 的嵌入原子法(EAM), 结合 Johnson 双体势和 Murrell 多体势, 对 AuCu 团簇结构进行了分子动力学模拟. 研究表明 EAM 势函数可较好地描述非晶态合金体系. 非晶态团簇形成中以多面体方式生长, 无序态(采用二十面体及十面体结构)比有序态更稳定.

**关键词** AuCu 团簇, 非晶结构, 分子动力学, 模拟

**中国图书分类号** O 641.1

## 1 简介

原子簇研究是化学中引人关注的领域. 它可以帮助人们认识原子团簇是怎样作为基本单元, 构造起微观原子与宏观材料间的桥梁. 尽管等离子体质谱实验能提供各种原子簇生成的信息, 但仍然需要理论计算去研究其结构和能量. 早期的理论计算假设原子簇是某种结构(例如 fcc 和 bcc)大块固体的碎片, 进一步研究发现原子簇以多面体方式生长, 非晶态的结构占较为重要地位(即含有 5 次对称轴).

我们应用分子动力学(MD)方法研究了金铜合金体系. 比较原子簇增大过程中非晶态与晶态结构稳定性差异. 在分子动力学模拟中, 描述原子间相互作用关系的势函数是整个模拟的关键. 传统的两体势在研究材料的弹性系数性质和预言金属的结合能及空位形成能时难以获得准确的结果. 80 年代以来, 各种经验或半经验的多体模型得到迅速发展, 特别是嵌入原子法(EAM), 即克服了两体势的缺陷, 又不会使计算量太大.

## 2 模拟计算方法

由 Daw 和 Baskes 提出的嵌入原子法(EAM), 把每一个原子看成是镶嵌到其他所有原子组成的基体中, 嵌入能则依赖于电子密度, 引入一个杂质后, 总势能就是基体和杂质势能的泛函, 也就是无杂质基体电子密度的泛函及杂质类型和位置的函数. 体系的总能量

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij})/2 \quad (1)$$

其中  $F_i$  是嵌入能,  $\rho_i$  是在  $r_i$  处没有原子  $i$  时基体的密度,  $\Phi_{ij}$  是短程势能,  $r_{ij}$  是原子  $i$  与  $j$  间的距离. 在 EAM 模型中, 通常各参数是用晶格常数、弹性常数、内聚能和空位形成能等实验可测的量拟合得到的. R. A. Johnson 提出合金势函数拟合方法, 即利用纯金属两体势, 直接求出不同原子间两体势

$$\Phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[ \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \Phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \Phi^{bb}(r) \right] \quad (2)$$

Murrell 及其合作者发展了多体项展式势能函数, 表达式

$$U = \sum_i^N V_i^{(1)} + \sum_{i,j>i}^{N, 1N} V_{ij}^{(2)} + \dots + V_{i,j,k,\dots,N}^{(N)} \quad (3)$$

量子化学从头算研究  $X_2$ ,  $X_3$  和  $X_4$  ( $X = Cu, Ag, Ni$ ) 元素簇系列时表明, 双体项与三体项对结构占主导地位 因此, 短程势函数可近似地表述为双体项与三体项之和, 即

$$U = \sum_{i,j>i}^{N, 1N} V_{ij}^{(2)} + \sum_{i,j>i,j>i}^{N, 2N, 1N} V_{ijk}^{(3)} \quad (4)$$

文献[1] 的研究表明, 双体项通常选用约化 Rydberg 函数

$$V_{ij} = D (1 + a\rho) \exp(-a\rho) \quad (5)$$

式中  $D$  是双体项的离解能,  $\rho$  是约化原子间距,  $\rho = (r - r_e)/r_e$   $r_e$  是双体项的参考核间距

$$\text{三体项 } V_{ijk} = D P(S_1, S_2, S_3) F(aS_1) \quad (6)$$

且对称坐标由下式变换:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & \sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & \sqrt{1/6} & \sqrt{1/6} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad (7)$$

从而可以得到一个四次全对称的多项式

$$P = C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_1^2 + C_3 (S_2^2 + S_3^2) + C_4 S_1^3 + C_5 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_6 S_3 (S_3^2 - 3S_2^2) \quad (8)$$

式(3)~(8)中的参数  $D, a, r_e, C_0 \sim C_6$  是待定常量 这些常量可由原子化能, 非弹性常数,  $Raman$  频率或声子频率, 熔点等确定

表 1 Cu、Au 的 Murrell 势参数  
Tab 1 Cu、Au's Murrell parameter

势参数	Cu	Au
$a_2$	7.0	9.0
$a_3$	9.0	10.0
$D/\text{eV}$	0.88834046	1.0911172
$r_e/\text{nm}$	0.244849528	0.2772491
$C_0$	0.20245223	0.2793510
$C_1$	-0.11111054	-0.276984
$C_2$	4.99086083	5.353169
$C_3$	-1.16933195	-2.484436
$C_4$	0.46765596	5.4157661
$C_5$	-2.63167643	-11.095436
$C_6$	1.20329690	5.936398

将式(5), (6) 结果代入式(4), 得到 Cu 和 Au 的纯金属两体修正势函数, 代入式(2), 得到合金间

两体修正势函数, 共同构成式(1) 的短程势能项部分. 利用 Johnson 的拟合方法, 直接得到 AuCu 的嵌入能项 共有 7 个函数: 2 个电子密度函数(Au, Cu 各一), 2 个嵌入函数(各一), 3 个有效两体势(Au-Au, Au-Cu, Cu-Cu). 我们就构造出 Au-Cu 的 EAM 势函数

3 结构模型

我们首先了解 Au-Cu 体系的晶体结构 Au 和 Cu 都是 cF4, 空间群 Fm (- 3)m , Au 的晶格常数为 0.408 nm, Cu 的晶格常数是 0.361 nm. 标准化学计量比 AuCu 的晶体结构 tP2, 空间群 P4/mmm, L1<sub>0</sub> 结构  $a = 0.3964$  nm,  $c = 0.3672$  nm. 确定以上结构的点阵参数, 体心立方点阵可以视为体心正方点阵 将标准晶体结构中单胞内所有近邻原子之间距离计算出, 由此可作出系统的径向分布函数(radial distribution function - RDF). 只要将模拟过程中系统的径向分布函数与初始的径向分布函数进行比较, 对比其中变化, 可以得到结构的信息 图 1, 图 2 给出晶态 FCC 和 BCC 的径向分布函数与经过淬火处理模拟过程第 5 000 步, 15 000 步, 25 000 步的径向分布函数

早期的多面体理论假设原子的配位多面体, 应该是凸多面体并有最多的三角形面 Frank 和 Kasper 提出由一组多面体相互穿插而形成的密堆堆垛畸变四面体 Samson 发现有些结构不是用完全相互穿插的多面体

而是用嵌接多面体表征 Hawthorne 提出可以依据最强的键聚合的配位多面体来归类, 多面体的丛簇联结可以从图论的角度考虑, 复杂结构的划分是基于一种基本组件的排列方式不同 1984 年 D. Dhechtm an 对急冷的合金发现对称性为二十面体的对称性 在团簇生长的过程中我们也认为二十面体, 十面体, 立方体结构是其基本的单元 在分子动力学中的基本单胞 原子簇生长是覆盖在原簇基础上, 二十面体, 十面体, 立方体这些十二顶点的原子簇的原子数目可表示为  $S(k) = 10k^2 + 2$

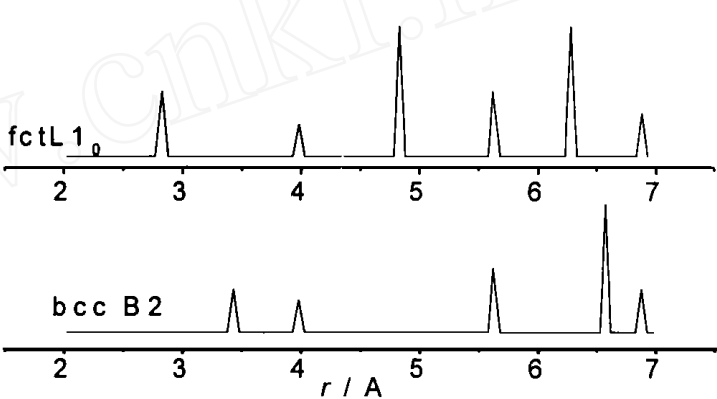


图 1 FCC 和 BCC 的 AuCu 径向分布函数  
Fig. 1 The RDFs of BCC and FCC AuCu

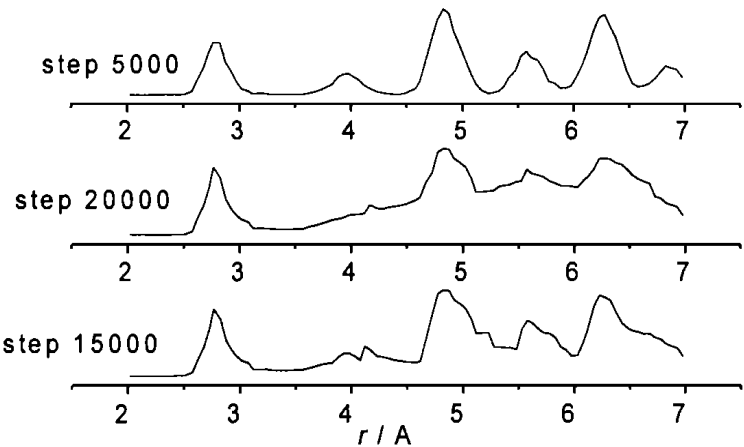


图 2 模拟过程中系统的径向分布函数的变化  
Fig. 2 Changes of the RDFs during the simulation

表 2 多面体每层原子数目

Tab 2 Number of atoms in each shell of a polyhedron

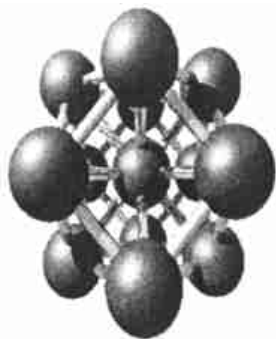
层数 $k$	0	1	2	3	4	5
每层原子数	1	12	42	92	162	252
原子总数	1	13	55	147	302	561

每层由亚层组成, 亚层是占据相同位置的原子团 3 种结构的每种亚层的原子数目见表 3 这就是所谓的原子簇幻数 它们较为稳定, 在质谱中出现更强的峰

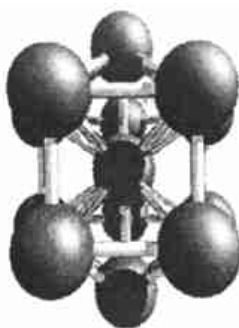
表 3 多面体每亚层原子数目

Tab 3 Number of atoms in each subshell of a polyhedron

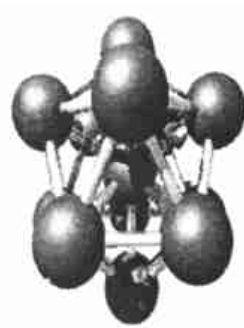
二十面体				十四面体								十面体															
0	1				1								0														
1	12				12								2				10										
2	30	12			60	24	12			5				10	10	5	2	10									
3	20	60	12		24				8	48	12		20								10	10	10	20	10	2	10
4	60	30	60	12	6	24	24	24	24	48	12	5	10	10	20	10	20	10	10	5	10						
											10				20	10	2	10									



十四面体(Cuboctahedron)



十面体(Decahedron)



二十面体(Icosahedron)

图 3 3 种多面体的结构

Fig 3 polyhedron Structure

## 4 模拟条件

模拟中体系的粒子数为 4000 个, 处于立方盒子中, 利用周期性边界条件及 Metropolis 算法 初始构型为 BCC 或 FCC 的构型 模拟盒子大小为  $10a_0 \times 10a_0 \times 10a_0$ , 3 个轴分别沿  $[100]$ ,  $[010]$  和  $[001]$  方向, 进行淬火处理, 25000 次弛豫(步长  $1.5 \times 10^{-15}$ ) 以确保得到亚稳平衡态的构型 我们得到 FCC, BCC 构型的 Au, Cu 的总能量 如图 4 所示

3 种体系一系列二十面体, 十面体, 立方体的原子团簇, 从上表 2 知 13, 55, 147, 302, 561, 923 ... 为各层多面体原子幻数 我们同样给出它们的总能量与原子数目的曲线 从图 5 可看出 3 种多

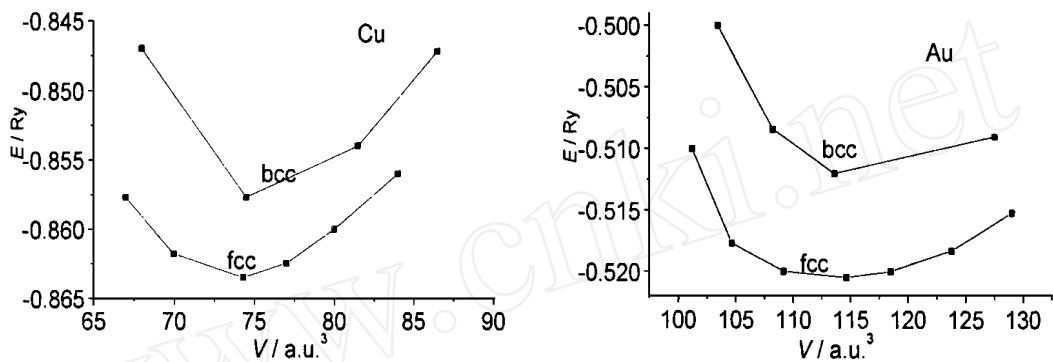


图 4 Au,Cu 晶体 FCC,BCC 结构能量体积图

Fig 4 Copper and Gold's BCC and FCC structure Energy and Volum

面体簇中十四面体簇稳定性较差,随着原子数的增多,十面体序比二十面体更稳定

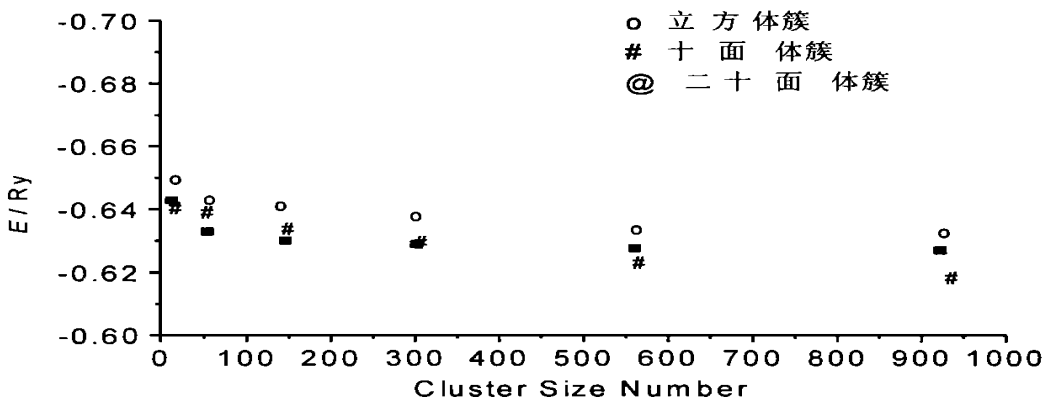


图 5 3 种类型多面体簇能量变化

Fig 5 The energy change of three types cluster

V illars 等人曾给所有的二元结构类型表示其局部的配位多面体, 并按照推广的Jensen 符号标记 依据上述我们可以假定: 对于Au,Cu 体系结构都可以用键聚合的配位多面体原子簇表示, 丛簇联结可以从相关性得到 对于Au,Cu 的体心立方结构(bcc)的原子簇中原子为 9, 15, 27, 51, 59, 65, 89, 113, 137, 169, 181, ...而对面心立方结构(fcc)原子数为 13, 19, 43, 55, 79, 87, 135, 141, 177, 201... AuCu 中第一类原子间距是Au 原子周围的配位Au 原子,  $d = a = 374.7$  pm, 约化原子间距为  $d/d_{min} = 1.414$  第二类原子间距是Au 原子周围的配位Cu 原子,  $d = a\sqrt{2}/2 = 265$  pm,  $d/d_{min} = 1.000$  第三类考虑的原子间距是Cu 原子周围的配位Au 原子, 这于第二类是一样的 第四类是原子间距是Cu 原子周围的配位Cu 原子, 也同第一类 我们将两个原子间距小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近另邻距离, 称这两个原子关联 可用 4 个数 (ijmn)描述原子簇结构  $i = 1$  表示任意两个原子关联,  $i = 2$  表示不关联  $j$  代表周围原子与两个原子同时关联的数目,  $m$  表示共有关联原子间的关联数目 在晶态AuCu 团簇研究中, 我们发现

FCC 型晶体以 1 421 为结构特征, 而 BCC 型晶体中含有大量 1 661 和 1 441. 而非晶结构中则随原子数增加, 二十面体, 十面体序增加, 无序度会上升.

## 5 结论及讨论

1) 通过 MD 模拟计算表明: 给出的 Au-Cu 的 EAM 势函数可较好地描述其原子簇结构

2) 表征 FCC 和 BCC 型结构的原子簇关联说明晶体体系中几乎不含五重对称结构及无序状态, 而非晶态迅速向二十面体, 十面体增加

3) 结构的多重性是由于簇结构单元的不同排布

我们仅完成了中等尺寸的原子簇, 值得进一步研究的是在一个特长周期或无周期性的结构, 在完全松弛下的最低能量可否模拟出来. 另外, 对 BCC 结构, 势函数不如 FCC 满意. 今后的工作需要电子密度对角度的依赖用局域密度函数方法加以考虑, 给出修正的势函数角度部分.

## 参 考 文 献

- 1 Walker A B, Taylor R. Density-dependent potentials for simulations. J. phys: condens Matter, 1990, 2: 9 501~ 9 510
- 2 Vietk V, Srolovitz D J (Ed ). Atomic Simulation of Materials. New York: Plenum, 1989
- 3 Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. Phys. Rev. B 29: 6 443~ 6 453
- 4 Foiles S M. Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. Phys. Rev. B 32: 7 685~ 7 689
- 5 Johnson R A. Alloy models with the embedded-atom method. Phys. Rev. B 39: 12 554~ 12 559
- 6 Murrell J N, Carter S, Farantos S C et al. Molecular Potential Energy Functions. London: John Wiley & Sons, 1984

# Molecular Dynamics Simulation for Cluster AuCu

Tan Kai L in Menghai Mo Yirong Zhang Qianer

(Dept. of Chem., Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., State Key

Lab. For Phys. Chem. of Solid Surf., Xiamen 361005)

**Abstract** Study of molecular dynamics simulation was carried out for cluster AuCu in alloy system, by using Daw-Baskes's EAM (embedded atom method), Johnson's effective pair-potential fit method and Murrell's many-body spread out. It has been shown that the potential of EAM may describe cluster structure better. By comparison of simulations for crystalline and non-crystalline cluster structures, it has been shown that the clusters grow as polyhedron, most of Icosahedron and Decahedron in disorder structure.

**Key words** Cluster AuCu, Non-crystalline, Molecular Dynamics, Simulation